

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-236573

(43)Date of publication of application : 09.09.1997

(51)Int.Cl.

G01N 27/406

G01N 27/416

(21)Application number : 08-043207

(71)Applicant : AKEBONO BRAKE RES & DEV  
CENTER LTD

(22)Date of filing : 29.02.1996

(72)Inventor : NARITA HIDEKAZU  
TAGAWA HIROAKI  
MIZUSAKI JUNICHIRO  
KOBAYASHI SHIGEAKI  
CHIYOU EKISAN(54) SOLID ELECTROLYTE MATERIAL FOR CO<sub>2</sub> GAS SENSOR AND PRODUCTION OF SOLID ELECTROLYTE USING THE SAME

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enhance the mechanical strength, durability, humidity resistance and electrochemical stability of a solid electrolyte type CO<sub>2</sub> gas sensor by using composite carbonate containing lithium aluminate as aggregate as a solid electrolyte material.

SOLUTION: A solid electrolyte material used in a solid electrolyte type CO<sub>2</sub> gas sensor is constituted of composite carbonate containing lithium aluminate (LiAlO<sub>2</sub>) and produced by mixing 0.5-15wt.% of Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> with Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> to melt the resulting mixture at 700-770° C under stirring and solidifying the same to grind the solidified matter to form a powder which is, in turn, mixed with LiAlO<sub>2</sub> (powder or fiber) so that the mixing amt. of LiAlO<sub>2</sub> is 1-60% by wt. of the whole and molding the obtained mixture before sintering the same at 670-720° C. If the CO<sub>2</sub> gas sensor is constituted by using this solid electrolyte material, the reliability of the sensor is enhanced.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-236573

(43)公開日 平成9年(1997)9月9日

(51)Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 1 N 27/406			G 0 1 N 27/58	Z
27/416			27/46	3 7 6

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全4頁)

(21)出願番号 特願平8-43207

(22)出願日 平成8年(1996)2月29日

(71)出願人 000145541

株式会社曙ブレーキ中央技術研究所  
埼玉県羽生市東5丁目4番71号

(72)発明者 成田 英和

埼玉県羽生市東5丁目4番71号 株式会社  
曙ブレーキ中央技術研究所内

(72)発明者 田川 博章

神奈川県川崎市宮前区東有馬3丁目14番地  
5号

(72)発明者 水崎 純一郎

宮城県仙台市青葉区中山5-18-3-405

(74)代理人 弁理士 長瀬 成城

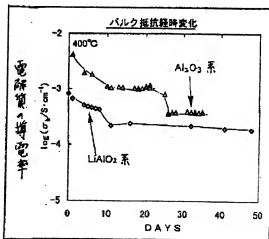
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 CO<sub>2</sub> ガスセンサー用固体電解質材料とそれを使用した固体電解質の作製方法

## (57)【要約】

【課題】固体電解質型CO<sub>2</sub>：ガスセンサーの安定性、機械的強度、耐久性、耐湿性、電気化学安定性等を従来のものに比較して一段と向上させることができる固体電解質材料を提供する。

【解決手段】固体電解質型CO<sub>2</sub>：ガスセンサーに用いる固体電解質材料であって、前記材料は、LiAlO<sub>2</sub>を骨材とする複合炭酸塩からなることを特徴とするCO<sub>2</sub>：ガスセンサー用固体電解質材料である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 固体電解質型CO<sub>2</sub>ガスセンサーに用いる固体電解質材料であって、前記材料は、LiAlO<sub>2</sub>を骨材とする複合炭酸塩からなることを特徴とするCO<sub>2</sub>ガスセンサー用固体電解質材料。

【請求項2】 前記固体電解質材料中にはLiAlO<sub>2</sub>が均一に分散してなることを特徴とする請求項1に記載のCO<sub>2</sub>ガスセンサー用固体電解質材料。

【請求項3】 前記固体電解質材料は、LiAlO<sub>2</sub>の多孔質体を利用して構成されていることを特徴とする請求項1に記載のCO<sub>2</sub>ガスセンサー用固体電解質材料。

【請求項4】 前記複合炭酸塩はLi<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>をマトリックスとし、リチウムの価数と異なる金属イオンの炭酸塩、また、炭酸基と価数の異なる酸素酸基をもつリチウム塩を一種あるいは複数種添加した材料であることを特徴とする請求項1に記載のCO<sub>2</sub>ガスセンサー用固体電解質材料。

【請求項5】 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>およびLiAlO<sub>2</sub>（粉末または繊維）を混合してなる固体電解質の作成方法において、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>に対するLi<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>の混合量を0.5～15wt%とし、LiAlO<sub>2</sub>（粉末または繊維）の混合量を、全体の量の1～60wt%として、これらを混合後、700～770°Cで溶融攪拌し、その後固化させて、その固化物を粉砕して粉末とし、該粉末を成形し、670～720°Cで焼結させて、固体電解質を作製する方法。

【請求項6】 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>に対するLi<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>の混合量を0.5～15wt%にして混合後、700～770°Cで溶融、攪拌した後、固化し、その固化物を粉砕して粉末とし、該粉末とLiAlO<sub>2</sub>（粉末または繊維）とをLiAlO<sub>2</sub>の混合量が全体の1～60wt%になるように混合し、これを成形し、670～720°Cで焼結させて、固体電解質を作製する方法。

【請求項7】 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>に対するLi<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>の混合量を0.5～15wt%にした粉末を700～770\*



材料中のアルミナ成分と炭酸リチウム成分が反応を起こし、リチウムアルミネートが生成され、これによって、固体電解質中を動くことができる格子間リチウムイオンが減少し、電解質のイオン導電性を著しく低下させる（電気抵抗が増大する）ことが明らかとなってきた。

【0004】そして、電解質成分の炭酸リチウムとアルミナが反応を続ける間は、電解質の導電率は低下し続ける。この変化は、センサー全体の内部インピーダンスを増加させてしまうため、センサーの出力信号を測定する電圧計の仕様範囲が制限されるほか、出力信号にノイズの影響が大きく出ることにもなる。また、炭酸リチウムを主たるマトリックスとした物質にアルミナを混合したものを溶融させたものも提案されているが、リチウムアルミネート生成反応に伴うCO<sub>2</sub>ガスの発生により、

\* Cで溶融、攪拌し、リチウムアルミネート多孔質体（または繊維強化リチウムアルミネート多孔質体）をその中に入れ、含浸した後、取り出してベレットの表面の余分な炭酸塩を除去して必要な大きさ、形に加工し、固体電解質を作製する方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、CO<sub>2</sub>ガス濃度を測定する固体電解質型CO<sub>2</sub>ガスセンサー用の固体電解質材料とそれを利用した固体電解質の作製方法に関するものであり、さらに詳細には、固体電解質型CO<sub>2</sub>ガスセンサーの機械的強度、耐久性、耐湿性、電気化学的安定性等を従来のものに比較して一段と向上させることができる固体電解質材料とそれを利用した固体電解質の作製方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】地球温暖化問題との関連で大気中のCO<sub>2</sub>ガス濃度の連続監視システム、居住間の環境制御、グリーンハウスやバイオ関連プロセスなど多岐の分野にわたり、高性能CO<sub>2</sub>ガスセンサーに対する要望が高くなっている。従来のCO<sub>2</sub>ガスセンサーには、赤外線吸収式（光学的測定法）、湿式（電解）、半導体、セラミックス（アルカリイオン導電体、ペロブスカイト型酸化物）を用いたものなどがあるが、これらは何れも一長一短があり、CO<sub>2</sub>ガスセンサーにはまだ満足すべきものがない。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】このようなことから、最近では固体電解質を用いた簡単、安価なCO<sub>2</sub>ガスセンサーの研究が多くなされており、本発明者らは、先に、固体電解質材料として炭酸リチウムを主たるマトリックスとした物質にアルミナを混合したものをを用いたCO<sub>2</sub>ガスセンサーを提案した（特開平5-46143号）。しかし、この材料は、実験の結果、長期加熱の影響によって、（1）式のように、



固化の際にCO<sub>2</sub>ガスを取り込み固体電解質が多孔質体になってしまう。この多孔質体は固体電解質自身からCO<sub>2</sub>ガスをリークするため、センサー信号の出力低下につながるが、ガス濃度検出精度が劣化する欠点となる。

【0005】そこで、本発明は、従来、用いていたアルミナを予めリチウムアルミネートの粉末あるいは多孔質体に予め置き換えておき、これを用いて固体電解質を作製することにより、上記諸問題を解決することを目的とする。本発明によれば、従来、主として用いられているベータアルミナ、NASICONのかわりに炭酸リチウムをマトリックスとするリチウムアルミネート強化の複合炭酸塩を固体電解質として用いるため、1200°C以下の温度で容易に固体電解質の作製が可能になるほか、この固体電解質を使用したCO<sub>2</sub>ガスセンサー素子

では作動温度が300~400°Cとなり、また、耐湿性も向上する。そして、このCO<sub>2</sub>：ガスセンサーは、大気中の二酸化炭素ガス濃度測定、室内環境制御、農工業プロセス、生体表面の代謝機能の測定ならびに医療関係など多岐にわたる分野に応用することができる。

【0006】

【課題を解決するための手段】このため、本発明が採用した技術解決手段は、固体電解質型CO<sub>2</sub>：ガスセンサーに用いる固体電解質材料であって、前記材料は、リチウムアルミネートを骨材とする複合炭酸塩からなることを特徴とするCO<sub>2</sub>：ガスセンサー用固体電解質材料であり、

【0007】Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Li<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>およびLiAlO<sub>2</sub>（粉末または繊維）を混合してなる固体電解質の作成方法において、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>に対するLi<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>の混合量を0.5~15wt%とし、LiAlO<sub>2</sub>（粉末または繊維）の混合量を、全体の量の1~60wt%として、これらを混合後、700~770°Cで溶融攪拌し、その後固化させ、その固化物を粉砕して粉末とし、該粉末を成形し、670~720°Cで焼結させて、固体電解質を製作する方法であり、

【0008】Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>に対するLi<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>の混合量を0.5~15wt%として混合後、700~770°Cで溶融、攪拌した後、固化し、その固化物を粉砕して粉末とし、該粉末とLiAlO<sub>2</sub>（粉末または繊維）とをLiAlO<sub>2</sub>の混合料が全体の1~60wt%になるように混合し、これを成形し、670~720°Cで焼結させて、固体電解質を製作する方法であり、

【0009】Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>に対するLi<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>の混合量を0.5~15wt%にした粉末を700~770°Cで溶融、攪拌し、リチウムアルミネート多孔質体（または繊維強化リチウムアルミネート多孔質体）をその中に入れ、含浸した後、取り出してペレットの表面の余分な炭酸塩を除去して必要な大きさ、形に加工し、固体電解質を製作する方法である。

【0010】

【実施の形態】以下、固体電解質型CO<sub>2</sub>：ガスセンサーに使用する固体電解質の作製例について詳述する。なお、本発明に係わる固体電解質を用いて構成したCO<sub>2</sub>：ガスセンサーの構造は従来の固体電解質型CO<sub>2</sub>：ガスセンサーと同様であるのでそれらの説明は省略する。

【0011】（固体電解質の作製1）乾燥したLi<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Li<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>およびLiAlO<sub>2</sub>粉末（またはLiAlO<sub>2</sub>：繊維）を混合する。Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>に対するLi<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>の混合量を0.5~15wt%にし、LiAlO<sub>2</sub>粉末（またはLiAlO<sub>2</sub>：繊維）の混合量は、全体の量の1~60wt%になるようにそれぞれ秤量する。これらをアルミナ乳鉢で混合後、アルミナをつばに入れ、700~770°Cで溶融攪拌し、別に用意したセラミックス容器に移して固化させる。固化物がある程

度破砕後、公知の乳鉢、ミル等を用いて微粉砕する。できた微粉末をプレス成形し、670~720°Cで焼結させて、固体電解質ペレットを得る。これを所望の形状に加工し、センサー素子とする。

【0012】（固体電解質の作製2）Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>：に対するLi<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>の混合量を0.5~15wt%に調整した粉末をアルミナ乳鉢に入れて、700~770°Cで溶融、攪拌する。これを別に用意したセラミックス容器に移して固化させる。固化物がある程度破砕後、公知の乳鉢、ミル等を用いて微粉砕する。できたこの微粉末とLiAlO<sub>2</sub>粉末（またはLiAlO<sub>2</sub>：繊維）を混合する。LiAlO<sub>2</sub>：混合量は、全体の1~60wt%になるように秤量する。この混合粉末をプレス成形し、670~720°Cで焼結させて、固体電解質ペレットを得る。これを所望の形状に加工し、センサー素子とする。

【0013】（固体電解質の作製3）Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>：に対するLi<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>の混合量を0.5~15wt%に調整した粉末をアルミナ乳鉢に入れて、700~770°Cで溶融、攪拌しておく。用意しておいたリチウムアルミネート多孔質体（または繊維強化リチウムアルミネート多孔質体）をその中に入れる。十分に含浸したところで、アルミナ容器から取り出して放冷する。取り出したペレットの表面の余分な炭酸塩を削り落として必要な大きさ、形に加工し、固体電解質とする。図1に上記固体電解質を製作する場合のLi<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Li<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>、LiAlO<sub>2</sub>の配合比の例を示す。

【0014】上記のようにして製作した固体電解質は、次のような特徴を有している。

30 (イ) 炭酸リチウムと反応を起こすアルミナの代わりに、はじめから反応生成物であるリチウムアルミネート混合しているため、電解質内での余計な反応（前述した問題）によるリチウムイオンの減少をなくし、電解質の高い導電性と構造を長期維持することができる（経時変化をおさえる）。図2に本発明に係わるリチウムアルミネートを使用した固体電解質の導電率と、従来の酸化アルミニウムを使用した固体電解質の導電率との比較図を示す。この図からも明らかに本発明は経時変化が少ないことが判る。

40 (ロ) アルミナの代わりにリチウムアルミネートを混合することで、炭酸塩との溶融攪拌時の反応によるガス発生がなく、緻密な固体電解質が得られる。

(ハ) リチウムアルミネートの混合によって、炭酸塩の結晶成長を妨げ、結晶同士の隙間生成を抑え、ガスリーク経路をなくす。

(ニ) リチウムアルミネートがある程度均一炭酸塩に分散させる、あるいはリチウムアルミネートの多孔質体に炭酸塩を含浸させることによって、固体電解質の骨材とし、機械的強度の増加させ、これを長期維持させることができる。

【0015】

【発明の効果】以上述べたように本発明によれば、固体電解質型CO<sub>2</sub>ガスセンサーの固体電解質材料にリチウムアルミネートを骨材とする複合炭酸塩を用いたため、以下のような優れた効果を得ることができる。

(1) 固体電解質作製時に800°C以上の高温を必要としないため、工業的に非常にコストが低減できるほか、800°C以下で高密度焼結体からなる固体電解質が得られる。

(2) リチウムアルミネートをある程度均一に炭酸塩内に分散させる、あるいはリチウムアルミネートの多孔質体に炭酸塩を含浸させることによって、リチウムアルミネートが固体電解質の骨材となり、固体電解質の機械的強度が増加され、機械加工が容易になる。

(3) 金属炭酸塩のみの焼結体では高密度のものが得られないが、リチウムアルミネート粉末を骨材として分散\*

\*させたため、緻密な焼結体を得られる。

(4) 固体電解質の主たる材料が炭酸リチウムのため、CO<sub>2</sub>ガスセンサーの耐湿性が向上する。

(5) 上記(1)～(4)に示す特徴を有する固体電解質材料を使用しCO<sub>2</sub>ガスセンサーを構成すると、400°C以下でCO<sub>2</sub>ガスセンサーを動作させることができるため、素子加熱用ヒーターの消費電力の低減が可能になり、バッテリー動作時の使用可能時間を延長させることができる。また、固体電解質の耐湿性が向上するため、CO<sub>2</sub>ガスセンサーの信頼性が高くなる。

【図面の簡単な説明】

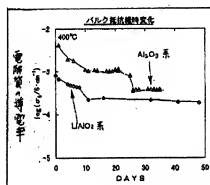
【図1】 本発明に係わる固体電解質材料の配合例を示す。

【図2】 本発明に係わるリチウムアルミネートを使用した固体電解質の導電率と、従来の酸化アルミニウムを使用した固体電解質の導電率との比較図である。

【図1】

配合比wt%	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> wt%	Li <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> wt%	LiAlO <sub>2</sub> wt%
第1配合例	90.00	9.00	1.00
	86.36	8.64	5.00
	81.82	8.18	10.00
	72.72	7.28	20.00
	63.63	6.37	30.00
	54.54	5.46	40.00
	36.36	3.64	60.00
第2配合例	94.42	4.58	1.00
	90.61	4.39	5.00
	86.84	4.16	10.00
	81.07	3.93	15.00
	76.30	3.70	20.00
	57.23	2.77	40.00
	38.15	1.85	60.00
第3配合例	97.46	1.54	1.00
	93.62	1.48	5.00
	89.80	1.40	10.00
	83.68	1.32	15.00
	76.75	1.25	20.00
	59.07	0.93	40.00
	39.38	0.62	60.00
第4配合例	68.14	11.86	20.00

【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 小林 滋彬  
埼玉県羽生市東5丁目4番71号 株式会社  
曙ブレーキ中央技術研究所内

(72)発明者 張 益燦  
埼玉県羽生市東5丁目4番71号 株式会社  
曙ブレーキ中央技術研究所内